

**MAGNETIC MATERIAL**

Patent Number: JP2002356748  
Publication date: 2002-12-13  
Inventor(s): SAITO AKIKO; KOBAYASHI TADAHICO; SAWA TAKAO; SAHASHI MASASHI  
Applicant(s): TOSHIBA CORP  
Requested Patent: JP2002356748  
Application Number: JP20020086683 20020326  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C22C38/00; C22C19/00; C22C19/03; C22C19/07; C22C22/00; C22C27/06; H01F1/00  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a magnetic material capable of realizing magnetic freezing by using a relatively low magnetic field formed by a permanent magnet in a normal temperature range.  
**SOLUTION:** This magnetic material has a point of inflection at which the second differential coefficient to the magnetic field of a magnetization curve is changed from positive to negative in a part of the temperature range, preferably, a part of the range of the magnetic field  $\geq 200$  K to  $\leq 350$  K. In this magnetic material, low temperature can be realized by using the relatively low magnetic field by taking-in/taking out the entropy between the electro-magnetic spin system and the lattice system in the vicinity of the temperature at which the point of inflection appears on the magnetization curve. The magnetic material satisfying the above conditions includes  $\text{La(Fe, Si)}_{13}$ ,  $(\text{Hf, Ta})\text{Fe}_2$ ,  $(\text{Ti, Sc})\text{Fe}_2$ , and  $(\text{Nb, Mo})\text{Fe}_2$  containing 50-60 atm.% transition metals such as Fe.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-356748  
(P 2 0 0 2 - 3 5 6 7 4 8 A)  
(43) 公開日 平成14年12月13日 (2002.12.13)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C22C 38/00	303	C22C 38/00	303 D 5E040
19/00		19/00	J
19/03		19/03	D
19/07		19/07	E
22/00		22/00	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全16頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-86683 (P 2002-86683)	(71) 出願人	000003078 株式会社東芝 東京都港区芝浦一丁目1番1号
(22) 出願日	平成14年3月26日 (2002.3.26)	(72) 発明者	斉藤 明子 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝研究開発センター内
(31) 優先権主張番号	特願2001-90953 (P2001-90953)	(72) 発明者	小林 忠彦 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝研究開発センター内
(32) 優先日	平成13年3月27日 (2001.3.27)	(74) 代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

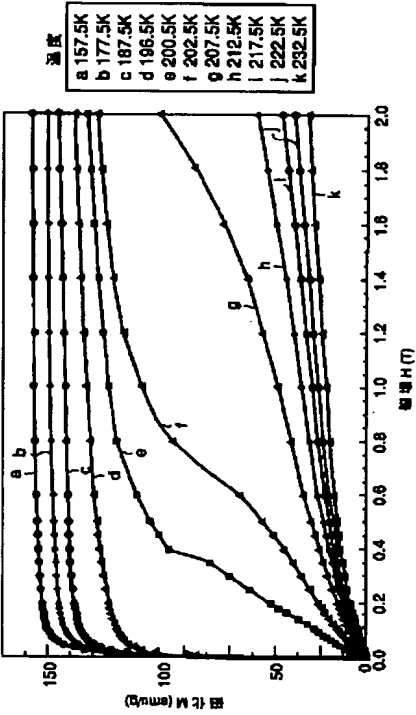
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁性材料

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、常温域において、永久磁石で作られる比較的低い磁場を用いて磁気冷凍を実現することができる磁性材料を提供することにある。

【解決手段】 本発明の磁性材料は、一部の温度領域、好ましくは200 K以上350 K以下の温度領域の一部において、永久磁石によって作られる磁場の範囲内で、磁化曲線の磁場に対する二回微分係数が正から負に変わる変曲点を持つことを特徴とする。本発明の磁性材料によれば、磁化曲線に変曲点が現れる温度の近傍において電子磁気スピン系と格子系との間でエントロピーの授受を行わせることによって、比較的低い磁場を用いて低温を生成することができる。上記の条件に適合する磁性材料として、例えば、Feなどの遷移金属類を50～60原子%以上含む、La (Fe, Si)<sub>13</sub>、(Hf, Ta) Fe<sub>2</sub>、(Ti, Sc) Fe<sub>2</sub>、(Nb, Mo) Fe<sub>2</sub>を挙げることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一部の温度領域のみににおいて、永久磁石を用いて形成される磁場の強度範囲内に、磁化曲線の磁場に対する二回微分係数が正から負に変わる変曲点を持つことを特徴とする磁気冷凍用の磁性材料。

【請求項2】 200 K以上350 K以下の温度領域の一部のみににおいて、1テスラ以下の磁場の強度範囲内に、磁化曲線の磁場に対する二回微分係数が正から負に変わる変曲点を持つことを特徴とする請求項1に記載の磁気冷凍用の磁性材料。

【請求項3】 Fe、Co、Ni、Mn、Crからなるグループ中から選択された1種または2種以上の元素を合計で50原子%以上96原子%以下含み、

Si、C、Ge、Al、B、Ga、Inからなるグループ中から選択された1種または2種以上の元素を合計で4原子%以上43原子%以下含み、

Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybからなるグループ中から選択された1種または2種以上の元素を合計で4原子%以上20原子%以下含むこと、

を特徴とする請求項1に記載の磁気冷凍用の磁性材料。

【請求項4】 Siを4原子%以上25原子%以下含むことを特徴とする請求項3に記載の磁気冷凍用の磁性材料。

【請求項5】 Fe、Co、Ni、Mn、Crからなるグループ中から選択された1種または2種以上の元素を合計で60原子%以上96原子%以下含み、

Sc、Ti、Y、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wからなるグループ中から選択された1種または2種以上の元素を合計で4原子%以上40原子%以下含むこと、

を特徴とする請求項1に記載の磁気冷凍用の磁性材料。

【請求項6】 Ti、Zr、Nb、Hfからなるグループ中から選択された1種または2種以上の元素を合計で25原子%以上含むことを特徴とする請求項5に記載の磁気冷凍用の磁性材料。

【請求項7】 Fe、Co、Ni、Mn、Crからなるグループ中から選択された1種または2種以上の元素を合計で50原子%以上80原子%以下含み、

Sb、Bi、P、Asからなるグループ中から選択された1種または2種以上の元素を合計で20原子%以上50原子%以下含むこと、

を特徴とする請求項1に記載の磁気冷凍用の磁性材料。

【請求項8】 酸素の含有量は、1原子%以下であることを特徴とする請求項1から7のいずれかに記載の磁気冷凍用の磁性材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、磁性材料に係り、特に、常温域において、比較的低い磁場を用いて磁気冷凍を実現することができる磁性材料に係る。

## 【0002】

【従来の技術】 現在、人間の日常生活に密接に関係する常温域の冷凍システム、例えば、冷蔵庫、冷凍庫及び空調には、気体の圧縮膨張サイクルが主として使用されている。しかし、気体の圧縮膨張サイクルに関しては、特定フロンガスの排出に伴う環境破壊が大きな問題となり、更に、代替フロンガスについてもその環境への影響が懸念されている。このような背景から、作業ガスの廃棄に伴う環境破壊の問題がない、クリーンで且つ効率の高い冷凍技術の実用化が求められている。

【0003】 近年、このような環境配慮型で且つ効率の高い冷凍技術の一つとして、磁気冷凍への期待が高まり、常温域を対象とした磁気冷凍技術の研究開発が活発化して来ている。磁気冷凍では、磁気熱量効果（磁性物質に対して断熱状態で外部磁場を変化させると、その温度が変化する現象）を応用して、以下のように低温を生成している。

【0004】 磁性物質では、磁場印加時の状態と磁場除去時の状態の間で、電子磁気スピン系の自由度の相違に起因してエントロピーが変化する。このようなエントロピーの変化に伴い、電子磁気スピン系と格子系との間でエントロピーの移動が起こる。磁気冷凍では、大きな電子磁気スピンを持った磁性物質を使用し、磁場印加時と磁場除去時の間での大きなエントロピーの変化を利用して、電子磁気スピン系と格子系との間でエントロピーの授受を行わせ、これによって低温を生成している。

【0005】 なお、1 K以上の温度領域において、「磁性物質」とは、通常、電子スピンのみに起因する磁性を示す物質を指す。これに対して、数mK以下の温度領域では、核スピンのみに起因する磁性が相対的に顕在化する。例えば、PrNi<sub>2</sub>を用いて27 μKという超低温を生成したことが報告されている。以下において、特に断らない限り、「磁性物質」とは電子スピンのみに起因する磁性を示す物質を指すものとし、対象とする温度領域は1 K以上とする。

【0006】 1900年代前半に、磁気熱量効果を有する磁性物質として、Gd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・8H<sub>2</sub>Oなどの常磁性塩や、Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>（ガドリニウム・ガリウム・ガーネット；“GGG”）に代表される常磁性化合物を用いた磁気冷凍システムが開発された。但し、常磁性物質を用いた磁気冷凍システムは、ほとんどの場合、20 K以下の極低温領域に適用されていた。その理由は、温度上昇に伴い格子振動が増大することに伴い、電子磁気スピン系の自由度を変化させるために必要な外部磁場の大きさも増大するので、超伝導磁石を用いて得ることができる10テスラ程度の磁場を前提にした場合、常磁性物質を用いて磁気冷凍を実現できる温度が極低温領域に限定されるからである。

【0007】 これに対して、より高温域での磁気冷凍を実現すべく、1970年代以降、強磁性物質における常

磁性状態と強磁性状態との間の磁気相転移を利用した磁気冷凍の研究が盛ん行われた。その結果、Pr、Nd、Dy、Er、Tm、Gdなどのランタン系列の希土類元素単体や、Gd-Y、Gd-Dyのような二種以上の希土類合金系材料、 $RAI_2$ （Rは希土類元素を表す、以下において同じ）、 $RNi_2$ 、GdPd等の希土類金属間化合物など、単体体積当たりの電子磁気スピンの大きな希土類を含有する磁性物質が数多く提案されている。

【0008】これらの強磁性物質では、強磁性相転移温度（キュリー温度； $T_c$ ）の近傍において外部磁場を印加することによって、電子磁気スピンを常磁性状態から強磁性状態へ磁気相転移させ、そのときのエントロピー変化を利用して磁気冷凍を実現している。従って、適用温度領域は、それぞれの磁性物質の強磁性相転移温度（ $T_c$ ）の近傍に制約されるが、外部磁場の大きさは、磁気相転移を行わせるために必要な程度で良く、20 Kよりも遥かに高い温度域においても作り出すことができる範囲内に収まる。

【0009】1974年、米国のBrownは、強磁性相転移温度（ $T_c$ ）が約294 Kの強磁性物質Gdの板を用いて、室温域において磁気冷凍を初めて実現した。しかしながら、Brownの実験では、高温側から低温側まで一体物のGdの板を使用していたため冷凍サイクルを連続的に運転したものの、冷凍サイクル中での熱交換の安定性などについて問題があった。

【0010】ここで、20 Kよりも遥かに高い中温から室温域における磁気冷凍には、本質的な問題があった。即ち、温度が上昇するに伴い格子振動が盛んとなり、100～150 K以上の温度領域では、電子磁気スピン系が持つ磁気エントロピーに対して格子エントロピーが相対的に大きくなる。このため、外部磁場を変化させることによって電子磁気スピン系と格子系との間でエントロピーの授受を行わせても、磁気熱量効果、即ち、物質の温度低下（ $\Delta T_{ad}$ ）は微小なものに留まる。

【0011】1982年、米国のBarclayは、これまで中温から室温域（または、それ以上の温度域であって、磁気エントロピーに対して格子エントロピーが相対的に大きくなっていく温度域）における磁気冷凍にとって阻害要因として位置付けられていた格子エントロピーを、むしろ積極的に利用することを思い付き、磁性物質に、磁気熱量効果による磁気冷凍作業に加えて、この磁気冷凍作業により生成された冷熱を蓄える蓄熱効果を同時に担わせる冷凍方式を提案した（US-Pat. 4,332,135）。この磁気冷凍方式は、AMR方式（“Active Magnetic Refrigeration”）と呼ばれている。

【0012】1997年、米国のZimm、Gschneidner、Pecharskyらは、細かい球形状のGdが充填された充填筒を用いてAMR方式の磁気冷凍機を試作し、室温域における磁気冷凍サイクルの連続定常運転に成功した（Advances in Cryogenic Engineering, Vol.43 (1998) 1

759）。これによると、室温域で、超伝導磁石を使用して、外部磁場を0テスラから5テスラへ変化させることによって、約30℃の冷凍に成功し、高温端と低温端の間の冷凍温度差（ $\Delta T$ ）が13℃の場合に、非常に高い冷凍効率（COP=15；但し、磁場発生手段への投入パワーを除く）を得たことが報告されている。因みに、従来のフロンを用いた圧縮膨張サイクル（家庭用冷蔵庫など）における冷凍効率（COP）は、1～3程度である。ここに、COPの値は冷凍温度域に依存して変化し、また、異なる冷凍システム間で比較する際には、その定義を厳密に揃えて扱う必要があるものの、上記の例から、磁気冷凍は高い冷凍効率を実現できる冷凍方式として大いに期待できることが判る。

【0013】上述のGdを用いたAMRサイクルの磁気冷凍システムの技術実証に加え、米国のPecharsky、Gschneidnerらは、1997年、室温領域において非常に大きなエントロピー変化が得られる磁性物質としてGd<sub>5</sub>（Ge、Si）<sub>4</sub>系を開発した（US-Pat. 5,743,095）。例えば、Gd<sub>5</sub>（Ge<sub>0.8</sub>Si<sub>0.2</sub>）<sub>4</sub>では、約277 Kにおいて外部磁場を0から5テスラに変化させた場合に、約20 J / (kg · K)のエントロピー変化（ $\Delta S$ ）を示し、0から2テスラに変化させた場合に、約15 J / (kg · K)のエントロピー変化（ $\Delta S$ ）を示す。即ち、室温近傍で、Gdの2倍以上の大きなエントロピー変化が観察されている。

【0014】しかしながら、上述のZimm、Gschneidner、Pecharskyらの例では、磁気冷凍作業用の磁性材料であるGdに、2～5テスラ程度の大きな外部磁場を印加するために、超伝導磁石が使用されている。現状では、超伝導磁石を動作させるために10 K程度の極低温環境が必要となるので、システムが大型化するという問題が生ずる。更に、超伝導磁石を使用する場合には、液体ヘリウムなどの寒剤を使用するか、あるいは極低温生成用の冷凍機が必要となるので、そのようなシステムを冷凍や空調などの日常的な用途へ適用することは現実的ではない。

【0015】また、超伝導磁石の他に大きな磁場を発生する手段として、大容量の電磁石がある。しかし、電磁石を用いる場合には、大電流の投入やジュール発熱に対する水冷却が必要になり、システムの大型化を招き、運転コストもかさむ。従って、超伝導磁石の場合と同様に、電磁石を用いるシステムを、日常的な用途へ適用することは現実的ではない。

【0016】なお、小型で簡便な磁場発生手段として永久磁石が有る。しかし、永久磁石を用いて2～5テスラ程度の大きな磁場を発生させることは困難である。NdFeB系の永久磁石を用い、Gdを磁気冷凍作業用の磁性材料として用いた実験結果が報告されているが、磁場が小さいため、室温域での冷却温度が1.6℃と非常に小さく、従来の気体の圧縮膨張サイクルによる冷凍能力

との間には大きな乖離がある。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上のような常温域における磁気冷凍技術の問題点を鑑み成されたものである。本発明の目的は、常温域において、比較的低い磁場を用いて磁気冷凍を実現することができる磁気冷凍作業用の磁性材料を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明の磁性材料は、一部の温度領域のみにおいて、永久磁石を用いて形成される磁場の強度範囲内に、磁化曲線の磁場に対する二回微分係数が正から負に変わる変曲点を持つことを特長とする。

【0019】好ましくは、本発明の磁性材料は、200 K以上350 K以下の温度領域の一部のみにおいて、1 テスラ以下の磁場の強度範囲内に、磁化曲線に上記の変曲点を持つことを特長とする。

【0020】本発明によれば、上記の条件に適合する磁化曲線を有する磁性材料に対して、変曲点を示す温度の近傍で、永久磁石を用いて外部磁場を印加し、その外部磁場の値を変化させることによって、電子磁気スピン系と格子系との間でエントロピーの授受を行わせ、磁気冷凍を実現することができる。

【0021】本願の発明者らは、200 Kから350 K程度の常温（即ち、ドライアイスから湯程度の日常生活に密接に関わる温度）の範囲内において、且つ1 テスラ以下の比較的低い磁場の強度範囲内で、磁化曲線に上記のような変曲点を出現させるための一つの手段として、強磁性的な磁気相互作用と反強磁性的な磁気相互作用を競合させることが有効であることを見出した。磁化曲線に上記のような変曲点が現れる理由は、次のように考えられる。強磁性的な磁気相互作用と反強磁性的な磁気相互作用を競合させることによって、磁氣的にエネルギーの近い複数の電子状態が形成される。このような電子状態の相互の関係は、磁場の印加によって変化する。このため、磁場の印加によって物質系の内部で部分的あるいは全体的に磁気配列が変化し、その結果、磁化曲線に変曲点が現れる。

【0022】ここで重要なポイントは、200 Kから350 K程度の常温域において、電子状態間のエネルギーの関係が微妙な状態を形成することである。このような特殊の状態を形成することにより、比較的低い磁場の印加によって大きなエントロピー変化を得ること、即ち、効率の高い磁気冷凍を実現することが初めて可能になる。

【0023】更に、磁性材料を用いて実際に磁気冷凍を行う場合には、磁場の変化（ $\Delta H$ ）に伴うエントロピー変化量  $\Delta S(T, \Delta H)$  の大きさのみではなく、エントロピー変化量のピークが現れる温度幅も重要な要素である。即ち、たとえ大きなエントロピー変化が得られると

しても、非常に狭い温度範囲（例えば、1～2 K程度）でしか得られないときには、磁気冷凍サイクルの運転を安定的に行うことはできない。即ち、冷凍サイクルの定常状態が成立しないか、または、成立したとしても冷凍機としての能力が極めて低くなってしまう。

【0024】例えば、AMR方式の磁気冷凍の場合、磁性材料が磁気冷凍機能と同時に蓄熱機能を担うので、冷凍サイクルの定常運転時には磁気冷凍作業室の内部に温度勾配が生じる。即ち、運転の開始時に、磁気冷凍作業室内で磁性材料の温度がほぼ一様になっていたとしても、冷凍サイクルを繰り返すことによって、磁気冷凍作業室内に徐々に温度勾配が生じ、磁気冷凍作業室の両端部は、それぞれ高温端及び低温端となる。このため、磁気冷凍作業室内の磁性材料は、その位置によってそれぞれ異なる範囲の温度サイクルで働き、定常運転時にはそれぞれの温度サイクルも定常状態となる。ここで、磁性材料が、非常に狭い温度範囲（例えば、1～2 K程度）でのみエントロピー変化量にピークが現われるものである場合には、この狭い温度範囲にあるときのみしか冷凍サイクルが成立しない。従って、大きな冷凍温度差（例えば、10 K～20 K、またはそれ以上）の運転を安定的に行うことは困難である。

【0025】なお、この定常運転時の温度勾配に合わせて、磁気冷凍作業室の高温端から低温端に、それぞれの温度域でエントロピー変化量のピークを示す磁性材料を順に配置することも考えられる。しかし、運転の開始から、冷凍サイクルの繰り返しの従い、異なる温度サイクルを経て徐々に定常状態に近付くので、定常運転時における温度振幅よりも広い温度範囲においてエントロピー変化が出現する物質であることが要求される。

【0026】以上のような理由から、磁気冷凍作業用の磁性材料では、エントロピー変化量が大きいことと共に、エントロピー変化量にピークが現われる温度幅が広いことが要求される。なお、エントロピー変化量のピークの温度幅とは、半値幅ではなく、ピークの裾幅を指す。実際の温度サイクルの中では、ピークの実効的な温度幅が効くからである。ここで、ピークの実効的な温度幅とは、裾部分でエラーレベルを取り除いたときピーク幅である。

【0027】特定の外部磁場変化  $\Delta H$  に対する温度  $T$  におけるエントロピーの変化量（温度依存性）を  $\Delta S(T, \Delta H)$  とし、そのピーク値を  $\Delta S_{\max}$  としたとき、ピークの実効的な温度幅は、次のように定義される： $\Delta S_{\max}$  の10分の1の値を裾レベル基準として、 $\Delta S(T, \Delta H) > 0.1 * \Delta S_{\max}$  となる温度  $T$  の範囲、または、 $0.1 * \Delta S_{\max} > 1 [J / (kg, K)]$  の条件が満たされる場合には、 $1 [J / (kg, K)]$  を裾レベル基準として、 $\Delta S(T, \Delta H) > 1 [J / (kg, K)]$  となる温度  $T$  の範囲。

【0028】単一の磁性材料を用いて磁気冷凍サイクル

を実現するためには、エントロピー変化量 $\Delta S$  ( $T$ ,  $\Delta H$ ) のピークの実効的な温度幅は、少なくとも3 K以上であることが必要である。好ましくは、その実効的な温度幅として5 K程度以上、更に好ましくは8 K以上確保する必要がある。

【0029】更に、上記のエントロピー変化量のピークに関しては、温度ヒステリシスが無いことが好ましく、仮に有ったとしても、8 K以下、好ましくは3 K以下、より好ましくは1 K以下である。

【0030】しかしながら、これまでの研究では、しばしば、エントロピー変化量とそのピークの温度幅の間にはトレードオフの関係が見られるので、両者のバランスをうまく調整することが重要になる。

【0031】エントロピー変化のピークの幅が1~2 K程度と狭い場合には、実用に適うようにピーク幅を広げる手段として、若干の組成ゆらぎを持たせることが有効である。若干の組成ゆらぎを与えることによって、磁性物質そのものの物理的特性を大きく変えることなく、ミクロな部分部分における電子状態バランスを僅かに変化させ、変曲点の現れる温度をミクロな領域で分布させることができる。その結果、磁性物質のエントロピー変化のピーク幅を広げることが可能になる。

【0032】また、金属組織で見たときに、主相に対して、主相とは結晶構造の異なる第二相を少量析出させることにより、前記と同様に、磁性物質そのものの物理的特性を大きく変えることなく、エントロピー変化のピーク幅を広げることにも可能である。このような第二相は、例えば30体積%以下であれば実用上問題は無く、 $\Delta S$  のピーク幅を広げることが可能である。

【0033】なお、具体的な方法として、所定の組成から僅かにずらした仕込み組成にすることや、添加元素を僅かに加えることや、合成時の金属熔融状態から急激に冷却することなどを挙げることができる。

【0034】ここで、大きなエントロピー変化を得るためには、磁性物質の内部自由度が大きいことが要求される。磁性物質の磁気的な内部自由度を大きくするためには、Fe、Ni、Co、Mn、Crなどの遷移金属元素や、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Er、Ho、Tmなどの希土類元素を、主たる構成元素として使用することが好ましい。

【0035】更に、200 Kから350 K程度の常温域において、1テスラ以下の低い磁場の範囲で、磁化曲線に上記のような変曲点を出現させるためには、Fe、Ni、Co、Mn、Crの内のいずれかを単独でまたは合計で50原子%以上含むことが有効である。これは、Feなどの遷移金属元素の割合が少ない場合には、1テスラ以下の磁場で、上記の変曲点を200 K以上の高温域において出現させることが困難になるからである。

【0036】また、希土類元素の中でも比較的磁気相互作用の強いGd、Sm、Tbの元素の場合には、上記の

変曲点を200 K以上の温度で出現させるため、先に挙げたFe、Co、Ni、Mn、Crなどの遷移金属元素との合計で、60原子%以上とすることが好ましい。

【0037】上記の条件に適合する磁性材料として、例えば、Fe、Co、Ni、Mn、Crからなるグループ中から選択された1種または2種以上の元素を合計で50原子%以上96原子%以下含み、Si、C、Ge、Al、B、Ga、Inからなるグループ中から選択された1種または2種以上の元素を合計で4原子%以上43原子%以下含み、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybからなるグループ中から選択された1種または2種以上の元素を合計で4原子%以上20原子%以下含む磁性材料を挙げることができる。

【0038】なお、第二のグループの中では、SiまたはGeが好ましく、特に、Siを4原子%以上25原子%以下とすることが好ましい。

【0039】このような磁性材料の代表例として、 $R(T, M)_{1,3}$ 、 $R(T, M)_{1,2}$ 、 $R_2(T, M)_{1,7}$ 、 $R_3(T, M)_2$ がある(但し、Rは希土類元素、Tは遷移金属、Mは3B族または4B族の上記元素)。特に好ましくは、 $(La, Pr, Ce, Nd)(Fe, T, Si)_{1,3}$ 、 $(La, Pr, Ce, Nd)(Fe, T, Si, M)_{1,3}$ である。

【0040】更に、上記の条件に適合する他の磁性材料として、例えば、Fe、Co、Ni、Mn、Crからなるグループ中から選択された1種または2種以上の元素を合計で60原子%以上96原子%以下含み、Sc、Ti、Y、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wからなるグループ中から選択された1種または2種以上の元素を合計で4原子%以上40原子%以下含む磁性材料を挙げることができる。なお、これらの第二のグループから選択される元素は2種以上であることが、特に好ましい。

【0041】なお、第二のグループの中では、特に、Ti、Zr、Nb、Hfが好ましく、それらを合計で25原子%以上とすることが好ましい。

【0042】このような磁性材料の代表例として、 $(Hf, Ta)Fe_2$ 、 $(Ti, Sc)Fe_2$ 、 $(Nb, Mo)Fe_2$ がある。

【0043】このような、磁気冷凍のための磁性材料は、実用上の観点から、重量及び容量を小さくすることができるように、単位重量当りあるいは単位体積当りの磁気エントロピー変化が大きいことが好ましい。更に、実用上の別の観点から、単位磁化当りの磁気エントロピーの変化が大きいことも好ましい。その理由は、磁性材料は磁場勾配の中で材料の磁化の大きさに比例した外力(磁気力)を受けるので、実用場面で、永久磁石と磁性材料の相対位置を制御する際に、このような磁気力が阻害要因となるからである。

【0044】上記の条件に適合する他の磁性材料とし

て、例えば、Fe、Co、Ni、Mn、Crからなるグループ中から選択された1種または2種以上の元素を合計で50原子%以上80原子%以下含み、Sb、Bi、P、Asからなるグループ中から選択された1種または2種以上の元素を合計で20原子%以上50原子%以下含む磁性材料を挙げることができる。

【0045】このような磁性材料の代表例として、 $(\text{Mn}, \text{Cr})_2(\text{Sb}, \text{As}, \text{P})$ 、 $(\text{Mn}, \text{Cr})(\text{Sb}, \text{As}, \text{P}, \text{Bi})$ 、 $(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni})_2(\text{P}, \text{As})$ 、 $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn})_3\text{P}$ などがある。10  
この中でも、 $(\text{Mn}, \text{Cr})_2\text{Sb}$ 、 $(\text{Mn}, \text{Cr})\text{Sb}$ 、 $(\text{Co}, \text{Mn})_2\text{P}$ 、 $(\text{Fe}, \text{T})_2(\text{P}, \text{As})$ などがより好ましい。

【0046】また、電子状態を微妙に制御するために、Fe、Co、Ni、Mn、Crなどの3b遷移金属元素の一部(10%程度以下)をRhやPdなどの4b金属元素で置換することも有効である。更には、Sb、Bi、P、Asなどの5b元素の一部(20%程度以下)をBやCなどの軽元素で置換することによっても電子状態を微妙に制御することができる。

【0047】なお、酸素の含有量が多い場合には、上記の磁性材料を製造する際、熔融工程(原料を熔融して混合する工程)において、酸素と金属元素が化合して高融点の酸化物が形成され、これが熔融金属層の中を高融点不純物として浮遊し、熔融工程及び再凝固工程において良質な材料の製造を阻害する要因となる。従って、このような酸化物の形成を極力抑制するため、酸素含有量を1原子%以下に抑えることが好ましい。

【0048】本発明の磁性材料は、比較的低い磁場の範囲内で上記のような変曲点が現れるので、変曲点が現れる温度の近傍において、超電導磁石や大電流容量の電磁石を用いることなく、小型の永久磁石を用いて、磁気冷凍システムを実現することができる。

【0049】

【発明の実施の形態】次に、本発明に基づく磁性材料の幾つかの例について説明する。

【0050】(例1)下記の組成を備えた7種類の供試体を作製し、その磁化曲線及び磁場変化に伴うエントロピー変化について調べた。なお、下記の供試体内、供試体1から4は本発明に基づく磁性材料に該当し、供試体5、6及び7は比較例である。

【0051】供試体1:  $\text{Fe}_{0.7}\text{Si}_{0.1}\text{La}_{0.2}$

供試体2:  $\text{Fe}_{0.8}\text{Si}_{0.1}\text{La}_{0.1}$

供試体3:  $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Si}_{0.1}\text{La}_{0.1}$

供試体4:  $\text{Fe}_{0.7}\text{Si}_{0.2}\text{Ga}_{0.1}\text{La}_{0.1}$

供試体5:  $\text{Fe}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{La}_{0.1}$

供試体6:  $\text{Fe}_{0.8}\text{Si}_{0.1}\text{La}_{0.1}$

供試体7:  $\text{Gd}_0.8\text{Y}_0.2$

アーク溶解によって上記各組成の材料を調整した後、真空中で900℃から1100℃の温度で2週間の均一化 50

熱処理を施した。このようにして作製された各供試体について、その磁化曲線を測定した。

【0052】図1に、供試体1の、温度157.5Kから232.5Kまでの範囲の磁化曲線を示す。図2に、供試体4の、温度192.5Kから217.5Kまでの範囲の磁化曲線を示す。図3に、供試体6の、温度200Kから270Kまでの範囲の磁化曲線を示す。

【0053】供試体1の磁化曲線(図1)では、 $T=196.5\text{K}$ よりも低い温度領域においては、非常に低い外部磁場によって磁化が急激に増大し、1テスラ以下の磁場の範囲で、磁化の磁場に対する二回微分係数が負(上に凸)であることが分る(図1中の符号a~d)。

【0054】このような磁化曲線の形状は、 $T=200\text{K}$ 近傍で大きく変化している。 $T=200.5\text{K}$ (符号e)、 $202.5\text{K}$ (符号f)においては、0.01テスラ程度の非常に低い磁場では小さな磁化の値を示しているが、磁場の増大に伴い、それぞれ、磁場 $H=0.35$ テスラ近傍と $H=0.6$ テスラ近傍で磁化が急激に増大し、磁化曲線に変曲点が現れる。磁化の増大は、変曲点を通過した後、次第に緩やかになる。このような変曲点が磁化曲線に現れる磁場の値を、以下において、 $H_c$ と表すことにする。

【0055】更に温度を上げてゆくと、 $H_c$ が増大するとともに、 $H_c$ 近傍での磁化の変化量は減少する。 $T=207.5\text{K}$ (符号g)より高温になると、 $H_c$ 近傍で磁化が増大する磁場の範囲がブロード化し、次第に消失して行く(図1中の符号h~k)。

【0056】供試体4の磁化曲線(図2)では、 $T=202.5\text{K}$ よりも低い温度領域においては、非常に低い外部磁場によって磁化が急激に増大し、1テスラ以下の磁場の範囲で、磁化の磁場に対する二回微分係数が負(上に凸)であることが分る(図2中の符号a~c)。

【0057】このような磁化曲線の形状は、 $T=207.5\text{K}$ で大きく変化する。 $T=207.5\text{K}$ (符号d)においては、磁場 $H=0.3$ テスラから $H=0.4$ テスラの近傍で磁化曲線の形状が下に凸になり、磁場 $H=0.5$ テスラ以上で磁化曲線の形状が上に凸に変わる。即ち、磁場 $H=0.45$ テスラ近傍で磁化曲線に変曲点が現れている。

【0058】なお、供試体2及び供試体3についても、同様な磁化曲線が観測された。供試体2では $T=207\text{K}$ 近傍で、供試体3では $T=230\text{K}$ 近傍で、1テスラ以下の磁場の範囲に変曲点が現れた。

【0059】これに対して、供試体6の磁化曲線(図3)では、磁気相転移温度の近傍で磁化の値が大きく変化するものの、1テスラ以下の磁場の範囲で、磁化の磁場に対する二回微分係数は常に負であり、磁化曲線の形状(上に凸)には大きな変化が見られないことが分る。なお、供試体5及び供試体7についても、同様な磁化曲線が観測され、1テスラ以下の磁場の範囲で、磁化の磁

場に対する二回微分係数は常に負であった。

【0060】次に、上記の7種の各供試体について、外部磁場を変化させたときの電子磁気スピン系のエントロピーの変化量 $\Delta S(T, \Delta H)$ を、磁化測定データから、次式を用いて求めた。いずれの場合にも、任意の磁場の変化量 $\Delta H$ に対して、特定の温度( $T_{peak}$ )でエントロピーの変化量 $\Delta S$ にピークが現れた。

【0061】

【数1】

$$\Delta S(T, \Delta H) = \int_0^{\Delta H} \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH$$

【0062】図4に、供試体1について、温度対エントロピーの変化量の関係を示す。図4に見るように、外部

表1. エントロピーの変化量:  $\Delta S_{max}$  [J/(K・Kg)]

磁場変化 ( $\Delta H$ ) 単位: テスラ	供試体No.							参照 データ Gd
	1	2	3	4	5	6	7	
0~0.1	1.7	1.6	0.9	1.3	0.21	0.23	0.34	0.43
0~0.2	4.6	3.2	1.8	2.5	0.41	0.45	0.72	0.87
0~0.3	8.2	5.1	2.7	3.7	0.64	0.66	1.07	
0~0.4	10.7	6.9	3.8	4.8	0.83	0.89	1.4	1.6
0~0.5	12.1	8.3	4.6	5.8	1.04	1.1	1.7	
0~0.6	13.1	9.6	5.4	6.5	1.2	1.3	2.0	2.2
0~0.8	14.5	11.5	6.6	7.6	1.4	1.6	2.5	2.7
0~1.0	15.2	12.6	7.4	8.4	1.6	1.8	3.0	3.2
$T_{peak}$ (K)	200	207	230	205	250	240	285	295

$$\Delta S_{max} = \Delta S(T_{peak}, \Delta H)$$

但し、 $T_{peak}$ は $\Delta S$ の温度依存性がピークを示す温度

【0065】表1から分るように、供試体1~4では、1テスラ以下の低磁場において大きなエントロピーの変化が観察されており、Gdに対して遥かに優位であることが分る。これに対して、供試体5~7では、Gdと同程度またはそれ以下のエントロピー変化が測定されており、供試体1~4と比べて大幅に劣っていることが分る。

【0066】なお、先に記載したように、磁性材料を用いて実際に磁気冷凍を行う場合には、磁場の変化( $\Delta H$ )に伴うエントロピー変化量 $\Delta S(T, \Delta H)$ の大きさのみではなく、エントロピー変化量にピークが現れる温度幅(“実効的な温度幅”)も重要な要素である。以下に、目安として、各供試体について、 $\Delta S(T, \Delta H=1\text{テスラ})$ 及び $\Delta S(T, \Delta H=0.5\text{テスラ})$ についての温度幅を示す。

【0067】外部磁場変化 $\Delta H$ が1テスラの場合、供試体1~4のエントロピー変化量のピークの温度幅は、下記の通りである：

磁場を0から0.5テスラまで、または0から1テスラまでの間で変化させた場合、温度約195Kから210Kの間に、エントロピーの変化量にピークが現われている。

【0063】表1に、各供試体について、エントロピーの変化量にピークが現われる温度( $T_{peak}$ )における、磁場変化 $\Delta H$ に対するエントロピーの変化量( $\Delta S_{max}$ )の計算結果を示す。なお、表1中には、比較のため、磁気冷凍作業用の磁性材料のプロトタイプであるGdのエントロピーの変化量も、併せて示してある。

【0064】

【表1】

供試体1：約190~210K

供試体2：約195~220K

供試体3：約215~245K

供試体4：約195~217K

また、外部磁場変化 $\Delta H$ が0.5テスラの場合、供試体1~4のエントロピー変化量のピークの温度幅は、下記の通りである：

供試体1：約194~207K

供試体2：約197~218K

供試体3：約220~237K

供試体4：約196~218K

このように、供試体1~4は、外部磁場変化 $\Delta H$ が0.5テスラの場合であっても、10K以上の温度幅を有しており、実用上問題がないと言える。

【0068】以上のように、供試体1~4では、特性温度( $T_{cri}$ )よりも高温側において、1テスラ以下の比較的低い磁場で電子磁気スピンの配列の状態に大きな変化が生じ、磁化曲線に変曲点が現れる。更に、これら



の供試体では、磁化曲線に変曲点が現れる温度の近傍において、電子磁気スピン系に極めて大きなエントロピー変化が観察されることが確認された。

【0069】なお、供試体1～4については、X線回折により、主相は立方晶の構造であり、第二層として $\alpha$ Fe相が僅かに析出していることが判明した。

【0070】(例2) 下記の組成を備えた3種類の供試体を作製し、その磁化曲線及び磁場変化に伴うエントロピー変化について調べた。なお、下記の供試体の内、供試体11及び12は本発明に基づく磁性材料に該当し、供試体13は比較例である。

【0071】供試体11: Fe<sub>1</sub>, Hf<sub>1</sub>, Ta<sub>1</sub>,

供試体12: Fe<sub>1</sub>, Hf<sub>1</sub>, Ta<sub>1</sub>,

供試体13: Fe<sub>1</sub>, Hf<sub>1</sub>, Ta<sub>1</sub>,

アーク溶解によって上記各組成の材料を調整した後、真空中で950℃から1000℃の温度で約100時間の均一化熱処理を施し、母合金を作製した。次いで、この母合金から、プラズマスプレー法を用いて粒子状の供試体を作製した。その結果、0.1mm～0.3mm程度の長径を有する粒子が多く得られた。このようにして得られた各供試体について、その磁化曲線を測定した。

【0072】図5に、供試体11の、温度237.5Kから307.5Kまでの範囲の磁化曲線を示す。図6に、供試体13の、温度277.5Kから332.5Kまでの範囲の磁化曲線を示す。

【0073】供試体11の磁化曲線(図5)では、T=277.5Kより低温の領域においては、非常に低い外部磁場によって磁化が急激に増大し、1テスラ以下の磁場の範囲で、磁化の磁場に対する二回微分係数が負(上に凸)であることが分る(図5中の符号a～e)。

【0074】このような磁化曲線の形状は、T=280

K近傍で大きく変化している。T=280.5K(符号f)及び282.5K(符号g)においては、0.01テスラ程度の非常に低い磁場では小さな磁化の値を示しているが、磁場の増大に伴い、それぞれ、磁場H=0.27テスラ近傍とH=0.5テスラ近傍で磁化が急激に増大し、磁化曲線に変曲点が現れている。磁化の増大は、変曲点を通過した後、次第に緩やかになる。

【0075】例1の供試体1の場合と同様に、更に温度を上げてゆくと、Hc(磁化曲線に変曲点が現れる磁場)の値が増大するとともに、Hc近傍での磁化の変化量が減少する。T=292.5K(符号j)より高温になると、Hc近傍での転移は次第に消失する(符号j～l)。

【0076】なお、供試体12についても、同様な磁化曲線が観測され、T=245K近傍で、1テスラ以下の磁場において磁化曲線に変曲点が現れた。

【0077】これに対して、供試体13の磁化曲線(図6)では、先の例における供試体6(比較例)の場合と同様に、磁気相転移温度の近傍で磁化の値が大きく変化するものの、1テスラ以下の磁場の範囲で、磁化の磁場に対する二回微分係数は常に負であり、磁化曲線の形状(上に凸)には大きな変化が見られないことが分る。

【0078】次に、上記の3種の各供試体について、外部磁場を変化させたときの電子磁気スピン系のエントロピーの変化量 $\Delta S(T, \Delta H)$ を、例1の場合と同様な方法で評価した。表2に、各供試体の、エントロピーの変化量 $\Delta S$ がピークを示す温度(T<sub>peak</sub>)における磁場変化 $\Delta H$ に対するエントロピーの変化量( $\Delta S_{max}$ )の計算結果を示す。

【0079】

【表2】

表2. エントロピーの変化量:  $\Delta S_{max}$  [mJ/(K・cm<sup>3</sup>)]

磁場変化 ( $\Delta H$ ) 単位: テスラ	供試体 No.			参照データ Gd
	11	12	13	
0～0.1	3.6	4.2	1.3	3.4
0～0.2	8.9	11.1	2.9	6.8
0～0.3	14.4	16.8	4.5	
0～0.4	19.4	21.2	6.0	12.6
0～0.5	24.0	24.9	7.4	
0～0.6	27.1	28.1	8.9	17.5
0～0.8	30.8	30.8	11.5	21.7
0～1.0	35.2	32.7	14.4	25.7
T <sub>peak</sub> (K)	282	245	315	295

$$\Delta S_{max} = \Delta S(T_{peak}, \Delta H)$$

但し、T<sub>peak</sub>は $\Delta S$ の温度依存性がピークを示す温度

【0080】表2から分るように、供試体11及び12 50 では、1テスラ以下の低磁場において大きなエントロピ

一の変化が観察されており、供試体13と比べて遥かに優位であることが分る。

【0081】さらに、Feを67原子%程度含み、Tiを25～30原子%程度含むFe-Ti-Sc系の磁気物質においても、上記の供試体11及び12と同様な結果が得られた。

【0082】(例3) 下記の組成を備えた2種類の供試体を作製し、その磁化曲線及び磁場変化に伴うエントロピー変化について調べた。

【0083】供試体21:  $Mn_{50}Cr_{30}Sb_{20}$  10  
供試体22:  $Mn_{50}As_{30}Sb_{20}$

粉末状の原料を調合し、坩堝に封入して、800℃～950℃の温度で長時間保持して(供試体21では約2日間、供試体22では約1週間)、ゆっくり反応させた後、真空中で550℃から700℃の温度で約100時間の均一化熱処理を施した。このようにして得られた各供試体について、その磁化曲線を測定した。

【0084】図7に、供試体21の、温度300Kから315Kまでの範囲の磁化曲線を示す。供試体21の温度315Kの磁化曲線では、1テスラ以下の磁場の範囲で、磁化の磁場に対する二回微分係数が常に負(上に凸)であることが分る(図7中の符号g)。

【0085】供試体21では、供試体1や11の場合とは逆に、温度を下げて行くと、磁化曲線の下に凸な形状の部分が見れるようになる。

【0086】温度310K(符号c)では、磁場0.4テスラ以下の範囲で、磁化曲線は上に凸な形状を示す。磁場0.4テスラ近傍で変曲点が見われ、磁場約0.4テスラから0.8テスラまでの範囲では、磁化曲線は下に凸な形状となる。更に磁場が増加すると、磁場0.8テスラ近傍で再び変曲点が見われ、磁場0.9テスラ以上の範囲では、磁化曲線は上に凸な形状に戻る。

【0087】温度を下げて行くと、磁化曲線の形状が下に凸から上に凸な形状に変化する変曲点が高磁場側へシフトし、307.5K、305K、302.5K、300K(符号d～g)の各温度において磁化曲線の変曲点の位置は、それぞれ、磁場1テスラ、2テスラ、2.6テスラ、3.5テスラ程度となった。

【0088】また、供試体22では、 $T=232.5K$ において、磁場0.8テスラ近傍で、磁化曲線に変曲点が見れ、磁場0.8テスラ以下の範囲では磁化曲線は下に凸な形状であり、磁場0.8テスラ以上の範囲で上に凸な形状になることが観測された。

【0089】供試体22では、温度200Kから230Kの範囲では、磁場1テスラ以下の範囲で、磁化曲線は常に上に凸な形状である。温度を上げて行くと、温度232.5Kでは、上記のように、磁化曲線の形状が下に凸から上に凸な形状に変化する。更に温度を上げて行くと、磁化曲線の変曲点は高磁場側にシフトし、240Kでの磁化曲線の変曲点の位置は、磁場3.8テスラとなった。

【0090】次に、上記の供試体21及び22について、外部磁場を変化させたときの電子磁気スピン系のエントロピーの変化量 $\Delta S(T, \Delta H)$ を、例1の場合と同様な方法で評価した。供試体21及び22では、磁場を0テスラか1テスラの範囲で変化させた場合、それぞれ、311K及び231K近傍で、エントロピー変化にピークが観察された。

【0091】表3に、各供試体の、エントロピーの変化量 $\Delta S$ がピークを示す温度( $T_{peak}$ )における磁場変化 $\Delta H$ に対するエントロピーの変化量( $\Delta S_{max}$ )を、単位磁化当たりに値に換算した値を示す。

【0092】

【表3】

表3. エントロピーの変化量:  $\Delta S_{max}$  [ $\times 10^{-3} \text{ mJ}/(\text{K} \cdot \text{emu})$ ]

磁場変化 ( $\Delta H$ ) 単位: テスラ	供試体 No.		参照データ Gd
	21	22	
0～0.1	1.1	1.2	1.2
0～0.2	2.6	2.6	1.8
0～0.3	4.6	4.3	
0～0.4	6.8	6.0	2.7
0～0.5	9.0	7.4	
0～0.6	10.6	8.8	3.3
0～0.8	12.3	11.3	3.8
0～1.0	12.6	13.4	4.2
$T_{peak}$ (K)	311	229	295

$$\Delta S_{max} = \Delta S(T_{peak}, \Delta H)$$

但し、 $T_{peak}$ は $\Delta S$ の温度依存性がピークを示す温度

【0093】表3から分るように、供試体21及び22では、1テスラ以下の低磁場において、単位磁化当たりのエントロピーの変化量は、Gdと比べて遥かに優位であることが分る。

【0094】なお、先に記載したように、磁性材料を用いて実際に磁気冷凍を行う場合には、エントロピー変化量にピークが現れる温度幅（“実効的な温度幅”）も重要な要素である。以下に、目安として、各供試体について、 $\Delta S(T, \Delta H=1 \text{ テスラ})$  及び  $\Delta S(T, \Delta H=0.5 \text{ テスラ})$  についての温度幅を示す。

【0095】外部磁場変化 $\Delta H$ が1テスラの場合、供試体21及び22のエントロピー変化量のピークの温度幅は、下記の通りである：

供試体21：約304～315K

供試体22：約214～236K

また、外部磁場変化 $\Delta H$ が0.5テスラの場合、供試体21及び22のエントロピー変化量のピークの温度幅は、下記の通りである：

供試体21：約305～316K

供試体22：約215～235K

このように、供試体21及び22は、外部磁場変化 $\Delta H$ が0.5テスラの場合であっても、10K以上の温度幅を有している。

【0096】（磁気冷凍システムの構成について）本発明に基づく磁性材料を用いる磁気冷凍システムは、主要な構成要素として、磁気冷凍作業室、導入配管、排出配管及び永久磁石を備える。磁性材料は磁気冷凍作業室の内部に充填される。熱交換媒体は、導入配管を介して磁気冷凍作業室の中に導入され、排出配管を介して排出される。永久磁石は、磁気冷凍作業室の近傍に配置される。磁気冷凍作業室に対する永久磁石の相対位置を変化させることによって、磁性材料に対する磁場の印加及び除去を行う。磁性材料は、磁場を除去した時に冷却される。熱交換媒体は、このようにして冷却された磁性材料との熱交換によって冷却される。

【0097】好ましくは、上記の排出配管は二つの系統に分けられる。第一の排出配管は、磁気冷凍作業室から内部の予冷に使用された熱交換媒体を取り出す際に使用される。第二の排出配管は、磁気冷凍作業室から内部で冷却された熱交換媒体を取り出す際に使用される。磁気冷凍作業室に対する永久磁石の相対位置を変化させるため、駆動装置が設けられ、この駆動装置に永久磁石が取り付けられる。永久磁石の相対位置の変化に同期させて、磁気冷凍作業室からの熱交換媒体の排出経路を第一排出配管と第二排出配管の間で切替えることによって、磁気冷凍サイクルが構成される。

【0098】好ましくは、磁性材料は、前記磁気冷凍作業室の内部に50%以上75%以下の体積充填率で充填される。

【0099】上記の磁気冷凍システムにおいて、磁性材

料は、磁気冷凍作業室の中に、熱交換媒体の流路となる空間が確保されるような状態で充填される。ここで、磁気冷凍作業室内での磁性材料の充填率が低い場合には、熱交換媒体との間での熱交換の際、熱交換媒体の流れによって磁性材料が攪拌され、互いに衝突する。このような衝突は、磁性材料にクラックを生じさせ、更にその破壊を招く。磁性材料の破壊により生じた微細粉は、熱交換媒体の圧力損失を高め、冷凍能力を低下させる要因となる。悪い場合には微粉が配管の一部に堆積して詰ま

り、熱交換媒体の流れを阻害する。従って、そのような事態を回避するために、磁性材料は、磁性冷凍作業室の内部に50%以上75%以下の体積充填率で収容されていることが好ましい。さらには、60%以上70%以下の体積充填率で収容されていることがより好ましい。

【0100】好ましくは、上記の磁性材料として、粒径（長径）が0.1mm以上1.5mm以下であり、その87wt%以上が、アスペクト比が2以下である粒子を使用する。

【0101】高い冷却能力を実現するためには、磁気冷凍作業室の内部に充填された磁性材料と熱交換媒体との間で熱交換が充分に行われることが重要である。熱交換を充分に行わせるためには、磁性材料の比表面積を大きくする必要がある。本発明の磁性材料の場合、比表面積を大きくするために、粒径を小さく設定することが効果的である。但し、粒径が小さ過ぎる場合には、熱交換媒体の圧力損失が増大するので、これを勘案して、最適な粒径を選択する必要がある。ここで、上記の磁性材料の粒子径は、好ましくは、0.1～1.5mm程度であり、更に好ましくは、0.2～0.8mm程度である。

【0102】また、上記の磁性材料の粒子形状は、表面に突起がない滑らかな形状であることが好ましく、例えば、球形または回転楕円体形であることが好ましい。このような形状にすることによって、粒子の破壊に伴う微細粉の発生を防止するとともに、熱交換媒体の圧力損失の増大を抑えることができる。

【0103】例えば、磁気冷凍作業室に充填された粒子の内、87wt%以上の粒子がアスペクト比が2以下の形状を有することが好ましい。これは、ほぼ球形状の粒子に、アスペクト比2以上の異形粒子を混在させて実験を行ったところ、異形粒子の混在量が13%以上の場合には、熱交換媒体の流れに長期間曝される結果、微細粉が発生し、流体の圧力損失が増大してしまったからである。

【0104】なお、熱交換媒体としては、熱サイクルの運転温度域に合わせて、鉱物油、溶剤、水やこれらの混合液などを選択することができる。上記の磁性材料の粒子径も、使用される熱交換媒体の粘性（表面張力）やポンプの能力に応じて、上記の範囲内で最適な粒子径を選ぶことが望ましい。

【0105】図8に、本発明に基づく磁性材料が使用さ

れる磁気冷凍システムの概略構成を示す。図 9 に、この磁気冷凍システムにおける熱交換用媒体の循環システムの概略構成を示す。図中、1 は磁性材料、2 は磁気冷凍作業室、3 は導入配管、4 は排出配管、5 a 及び 5 b は永久磁石、6 a 及び 6 b は回転盤、25 は低温消費施設、26 は放熱器を表す。

【0106】図 8 に示すように、磁気冷凍作業室 2 は、矩形断面の筒型の形状を備えている。磁気冷凍作業室 2 の両端部の近傍には、それぞれ、メッシュグリッド 11、12 が取り付けられ、それらの間に、本発明に基づく磁性材料 1 が充填されている。磁性材料 1 は、例えば、平均径 0.4 mm の球状であり、磁気冷凍作業室 2 内に 62% の容積充填率で充填されている。また、メッシュグリッド 11、12 のメッシュサイズは #80、Cu 線径 0.14 mm である。磁気冷凍作業室 2 の一方の端には、熱交換用媒体の導入配管 3 が接続され、もう一方の端には、熱交換用媒体の排出配管 4 が接続されている。なお、この例では、同一形状の二つの磁気冷凍作業室 2 が設けられ、互いに平行に並べられて配置されている。

【0107】二つの磁気冷凍作業室 2 を間に挟むように、一対の回転盤 6 a、6 b が設けられている。回転盤 6 a、6 b は共通の軸 7 で支持されている。この軸 7 は二つの磁気冷凍作業室 2 の中央に位置している。回転盤 6 a、6 b の周縁近傍の内側には、それぞれ永久磁石 5 a、5 b が保持されている。永久磁石 5 a、5 b は、互いに対向するとともに、ヨーク（図示せず）を介して互いに結合されている。これによって、互いに対を成す永久磁石 5 a、5 b の間隙部分に、強い磁場空間が形成される。なお、この例では、二つの磁気冷凍作業室 2 にそれぞれ対応するように、二対の永久磁石 5 a、5 b が設けられ、軸 7 を中央に挟んで配置されている。

【0108】回転盤 6 a、6 b を 90 度回転させる毎に、永久磁石 5 a、5 b が磁気冷凍作業室 2 に対して接近及び離反を繰り返す。各一対の永久磁石 5 a、5 b が各磁気冷凍作業室 2 の側壁に最も接近した状態では、永久磁石 5 a、5 b の間に形成された磁場空間の中に磁気冷凍作業室 2 が入り、その中に収容されている磁性材料 1 に磁場が印加される。

【0109】磁性材料 1 に対して磁場が印加された状態から、除去された状態に切り替わる際、電子磁気スピン系のエントロピーが増加し、格子系と電子磁気スピン系の間でエントロピーの移動が起こる。それによって、磁性材料 1 の温度が低下し、それが熱交換用媒体に伝達され、熱交換用媒体の温度が低下する。このようにして温度が低下した熱交換用媒体は、磁気冷凍作業室 2 から排出配管 4 を通って排出され、外部の低温消費施設（25：図 9）に冷媒として供給される。

【0110】図 9 に示すように、導入配管 3 の上流側には、熱交換用媒体が貯えられるタンク 21 が設けられ、

導入配管 3 の途中にはポンプ 22 が設けられている。排出配管 4 は、磁気冷凍作業室 2 から出た後に二つの系統に分けられ、二つの循環ラインが構成されている。一方の循環ライン（冷却ライン 23）の途中には、バルブ V1、低温消費施設 25 及びバルブ V3 が設けられ、冷却ライン 23 の末端はタンク 21 に接続されている。もう一方の循環ライン（予冷ライン 24）の途中には、バルブ V2、放熱器 26 及びバルブ V4 が設けられ、予冷ライン 24 の末端はタンク 21 に接続されている。

【0111】次に、この磁気冷凍システムの運転について説明する。この磁気冷凍システムは、予冷工程及び冷却工程を交互に繰り返すことによって運転される。

【0112】まず、予冷工程では、バルブ V1 及びバルブ V3 を閉じた状態で、バルブ V2 及び V4 を開き、熱交換用媒体を予冷ライン 24 内で循環させる。この状態で、磁気冷凍作業室 2 に永久磁石（5 a、5 b：図 8）を近付ける。磁性材料 1 に磁場が印加されると、磁性材料 1 の温度が上昇し、それが熱交換用媒体に伝達され、熱交換用媒体の温度が上昇する。このようにして暖められた熱交換用媒体は、磁気冷凍作業室 2 から排出配管 4 を通って排出され、バルブ V2 を通って放熱室 26 に導入され、そこで冷却される。冷却された熱交換用媒体は、バルブ V4 を通ってタンク 21 内へ戻る。

【0113】磁気冷凍作業室 2 内の磁性材料 1 の温度が、導入配管 3 を通って磁気冷凍作業室 2 に供給される熱媒体の温度の近傍まで低下したところで、バルブ V2 及び V4 を閉じ、予冷工程を終了させて冷却工程に移る。

【0114】冷却工程では、まず、磁気冷凍作業室 2 から永久磁石（5 a、5 b：図 8）を遠ざける。次いで、バルブ V1 及びバルブ V3 を開き、熱交換用媒体を冷却ライン 23 内で循環させる。磁性材料 1 から磁場が除去されると、磁性材料 1 の温度が低下し、それが熱交換用媒体に伝達され、熱交換用媒体の温度が低下する。このようにして冷却された熱交換用媒体は、磁気冷凍作業室 2 から排出配管 4 を通って排出され、バルブ V1 を通って低温消費施設 25 に導入される。熱交換用媒体は、低温消費施設 25 内で使用されて温度が上昇した後、バルブ V3 を通ってタンク 21 内へ戻る。

【0115】磁気冷凍作業室 2 内の磁性材料 1 の温度が、導入配管 3 を通って磁気冷凍作業室 2 に供給される熱媒体の温度の近傍まで上昇したところで、バルブ V1 及び V3 を閉じ、冷却工程を終了させて、再び予冷工程に移る。

【0116】この磁気冷凍システムの制御装置（図示せず）は、永久磁石 5 a、5 b の動きに同期させてバルブ V1～V4 を制御し、上記の予冷工程及び冷却工程を交互に繰り返す。

【0117】

【発明の効果】本発明の磁性材料では、常温域におい

て、比較的低い磁場で磁化曲線に変曲点が現れるとともに、磁化曲線に変曲点が現れる温度の近傍において、電子磁気スピン系に大きなエントロピー変化が観察される。従って、本発明の磁性材料を使用すれば、上記の温度の近傍において電子磁気スピン系と格子系との間でエントロピーの授受を行わせることによって、比較的低い磁場を用いて磁気冷凍を実現することが可能になる。

【0118】また、このような磁性材料と永久磁石とを組み合わせることによって、超電導磁石を用いることなく、小型、簡便、低価格の磁気冷凍システムを構成することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に基づく磁性材料（供試体1）の磁化曲線の例を示す図。

【図2】本発明に基づく磁性材料（供試体4）の磁化曲線の例を示す図。

【図3】比較例として用いた磁性材料（供試体6）の磁化曲線の例を示す図。

【図4】本発明に基づく磁性材料（供試体1）のエントロピー変化の温度依存性を示す図。

【図5】本発明に基づく磁性材料（供試体11）の磁化曲線の例を示す図。

【図6】比較例として用いた磁性材料（供試体13）の

磁化曲線の例を示す図。

【図7】本発明に基づく磁性材料（供試体21）の磁化曲線の例を示す図。

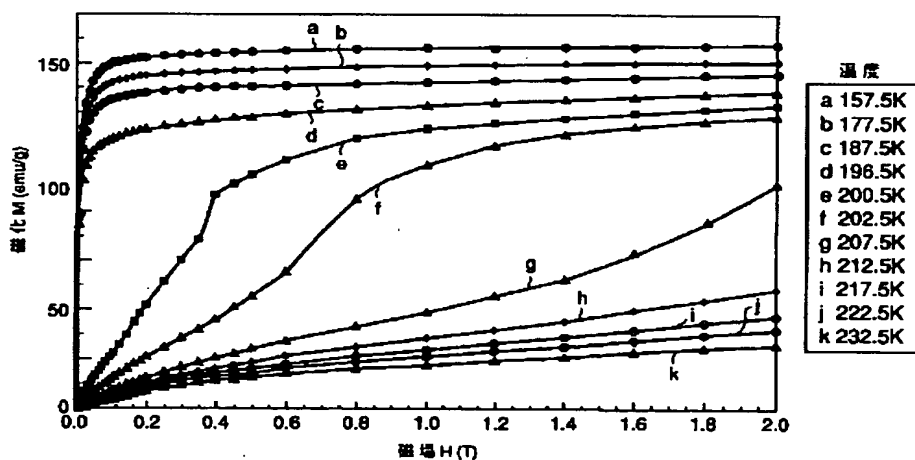
【図8】本発明に基づく磁性材料が使用される磁気冷凍システムの概略構成図を示す図。

【図9】本発明に基づく磁性材料が使用される磁気冷凍システムにおける熱交換用媒体の循環システムの概略構成図を示す。

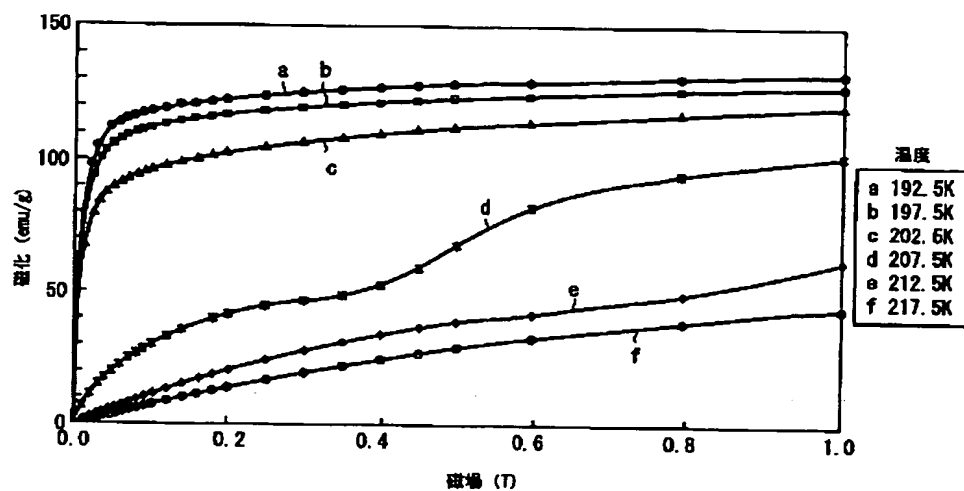
#### 【符号の説明】

- 1・・・磁性材料、
- 2・・・磁気冷凍作業室、
- 3・・・導入配管（第一の流路）、
- 4・・・排出配管（第二の流路）、
- 5a、b・・・永久磁石、
- 6a、b・・・回転盤（駆動装置）、
- 7・・・軸、
- 11、12・・・メッシュグリッド、
- 21・・・タンク、
- 22・・・ポンプ、
- 23・・・冷却ライン、
- 24・・・予冷ライン、
- 25・・・低温消費施設、
- 26・・・放熱器。

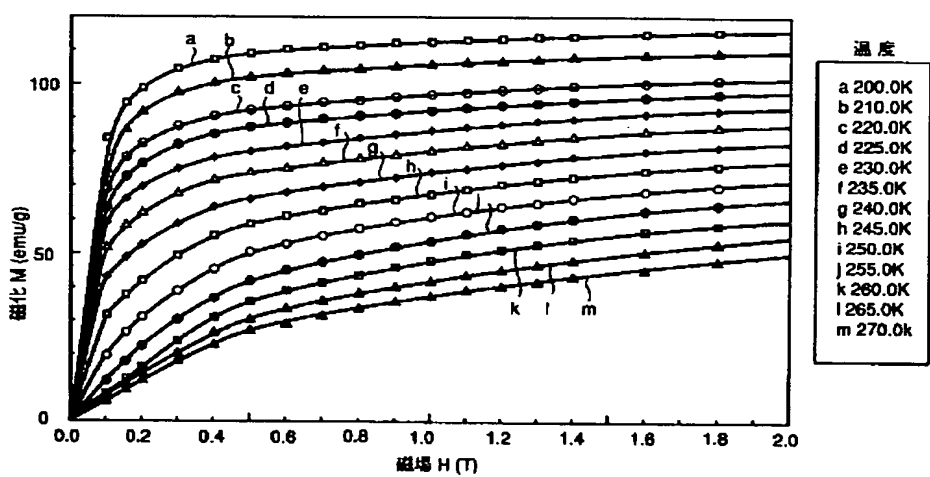
【図1】



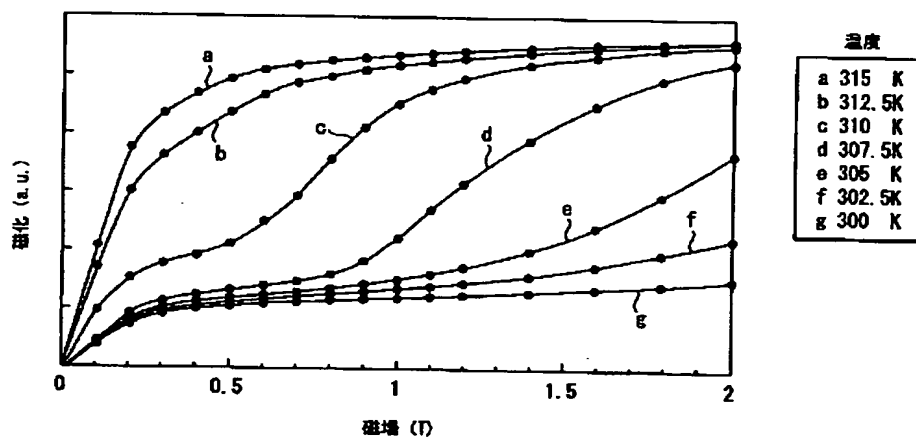
【図 2】



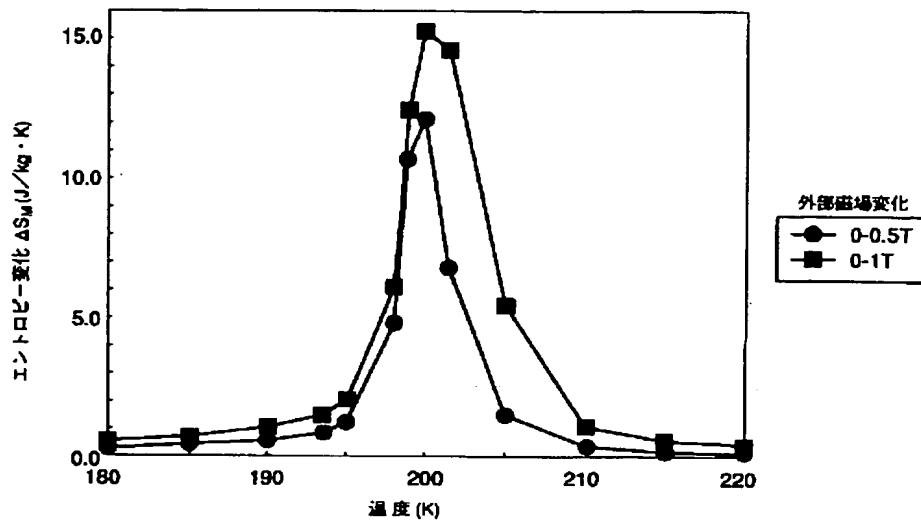
【図 3】



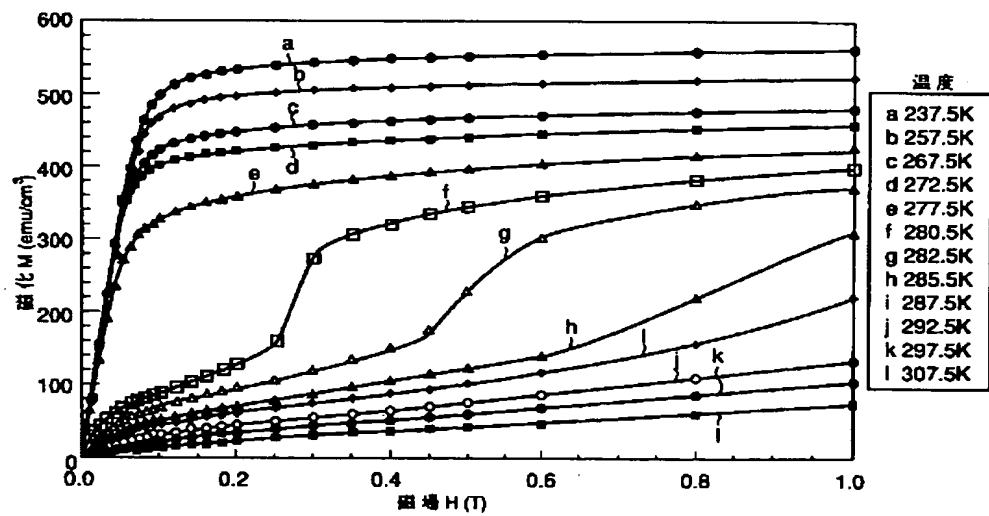
【図 7】



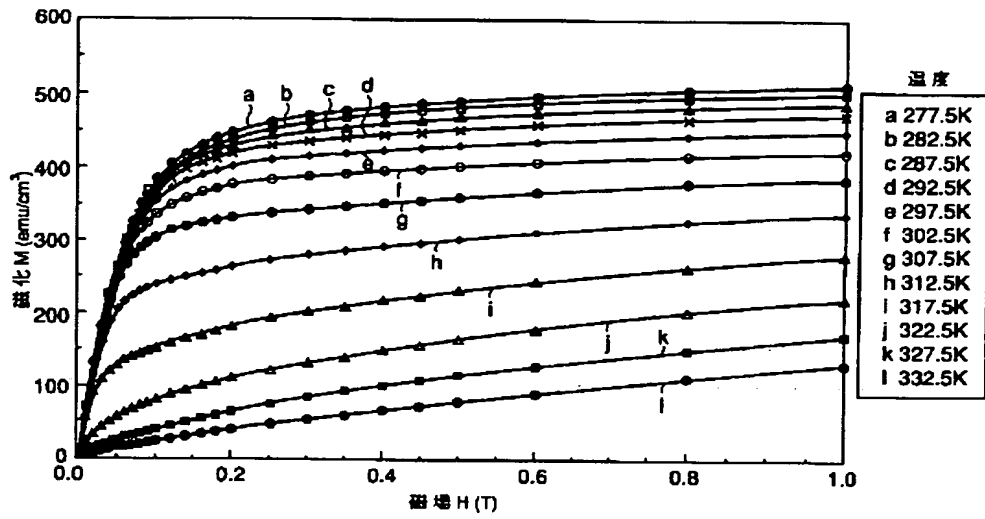
【図 4】



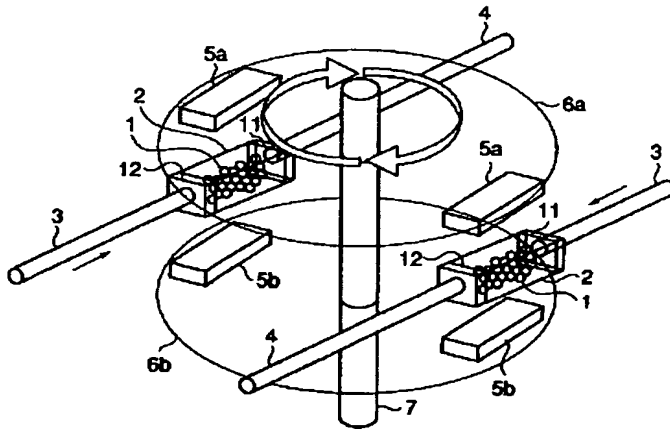
【図 5】



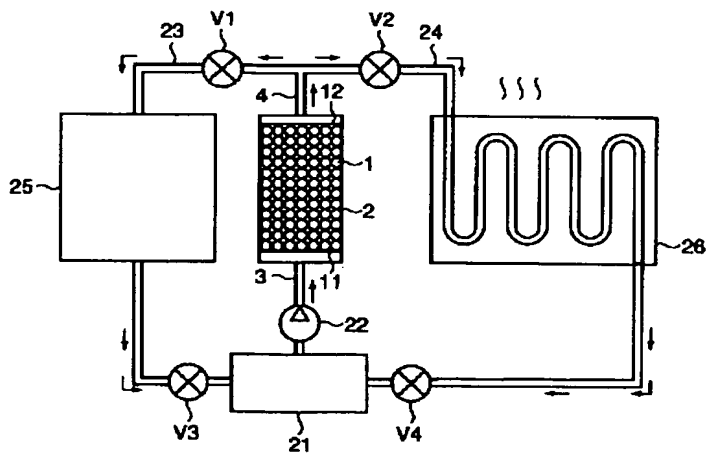
【図 6】



【図 8】



【図 9】





フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターコード (参考)

C 2 2 C 27/06

C 2 2 C 27/06

H 0 1 F 1/00

H 0 1 F 1/00

Z

(72) 発明者 沢 孝雄

神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 佐橋 政司

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

Fターム (参考) 5E040 AA11 AA14 CA20 NN01

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**